

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 195 09 668 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:
C 04 B 38/06
// C04B 35/10,
35/106,35/488

DE 195 09 668 C 1

⑯ Aktenzeichen: 195 09 668.1-45
⑯ Anmeldetag: 17. 3. 95
⑯ Offenlegungstag: —
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 5. 96

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

⑯ Erfinder:

Günther, Elmar, 76297 Stutensee, DE; Knitter,
Regina, Dr., 76139 Karlsruhe, DE; Maciejewski,
Ulrike, 76307 Karlsbad, DE; Odemer, Christina, 76135
Karlsruhe, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	43 10 068 C1
DE	25 11 979 B2
DE	38 23 897 A1
DE	37 09 278 A1
DE	32 46 937 A1
CH	5 93 875 A5

⑯ Verfahren zur Herstellung eines keramischen Sinterkörpers

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sinterkörpern, die mit Kanälen oder Sacklöchern versehen sind. Aufgabe der Erfindung ist, Sinterkörper vorzuschlagen, die aus einer Keramik bestehen. Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem man
a) aus einem Keramikpulver, einem Lösungsmittel, einem Binder und einem Plastifizierer einen Schlicker und aus diesem Folien herstellt,
b) auf mindestens eine Folie Filamente legt, die aus einem rückstandsfrei verbrennbares Material bestehen,
c) mit den Folien in der Weise einen Stapel bildet, daß die Filamente abgedeckt sind,
d) den Stapel zusammenpreßt,
e) in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre auf eine Temperatur bringt, bei der sowohl der Binder und der Plastifizierer als auch die Filamente verbrennen und
f) sintert.

DE 195 09 668 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Sinterkörpers gemäß dem ersten Patentanspruch.

In der DE 25 11 979 B2 wird ein Verfahren zum Herstellen von Feuerfestkörpern mit durchgehenden Poren beschrieben. Die durchgehenden Poren werden hergestellt, indem ein mindestens teilweise brennbares Gewebe mit höchstens 500 µm dicken Schuß und Kettfäden mit feuerfestem Material versehen und geschichtet wird. Der Schichtkörper wird getrocknet und gebrannt.

Gegenstand der DE 38 23 897 A1 ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Steinen mit durchgehenden Kanälen. Die durchgehenden Kanäle werden mit Hilfe von gespannten Fäden geformt, die nach Erreichen einer entsprechenden Standfestigkeit herausgezogen werden können, wonach die feuerfesten Steine getrocknet und gebrannt werden.

Die DE 32 46 937 A1 beschreibt feuerfeste Formteile und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die feuerfesten Formteile werden mit einer Porosität oder Durchlässigkeit versehen, indem in das feuerfeste Material Stränge aus niedrigschmelzendem Material eingebettet werden, wobei während einer anschließenden Trocknung bei ausreichender Temperatur die Stränge herausgeschmolzen werden.

Aus der CH 593 875 ist ein einstückiger, gesinterter, keramischer Körper und ein Verfahren zu seiner Herstellung bekannt. Der keramische Körper weist Poren auf, die dadurch erhalten werden, daß verschiedene Platten aufeinandergestapelt werden, wobei jede zweite Schicht ein flüchtiges Bindemittel enthält, und die gestapelten Schichten zur Beseitigung des flüchtigen Bindemittels erhitzt und anschließend gebrannt werden.

Aus der DE 43 10 068 C1 ist ein Verfahren zur Abformung eines Werkzeugs bekannt. Das Werkzeug trägt auf einer Grundplatte erhabene, sich periodisch in zwei Dimensionen wiederholende Mikrostrukturelemente mit dazwischen liegenden Formnestern. Mit diesem Werkzeug wird eine Folie geprägt, die aus einem Keramikpulver, einem Binder und einem Plastifizierer mit Hilfe eines Lösungsmittels nach dem "Doctor-Blade"-Verfahren hergestellt wurde. Durch die Prägung formen sich die erhabenen Mikrostrukturelemente in der Folie als Negativformen ab. Die geprägten Folien werden danach einem Sinterprogramm ausgesetzt, wobei die Folien zum Entwachsen auf eine Temperatur von 550°C und zum Verdichten auf eine Temperatur zwischen 750 und 1900°C gebracht werden. Endprodukt des Verfahrens ist die gesinterte, mit Mikrostrukturen versehene Folie.

Aus der DE 37 09 278 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Feinstrukturkörpern mit mehreren nahe beieinanderliegenden, kanalartigen Durchbrüchen bekannt, bei dem in die Oberfläche zerspanbarer, vorzugsweise metallischer Folien mehrere Nuten mit über die Länge konstantem Querschnitt eingebracht werden, wonach die genuteten oder die genuteten und ungenueteten Folien übereinandergeschichtet und miteinander verbunden werden. Die Nuten werden spanabhebend mit einem Formdiamanten eingearbeitet. In einer Ausführungsform des Verfahrens werden die Folien in der Weise gestapelt, daß die Nuten in zwei benachbarten Folien einen Winkel miteinander einschließen. Die Folien können auch paarweise mit gegeneinanderliegenden Nuten gestapelt werden, so daß mit halbrunden Nutquerschnitten Durchbrüche mit kreisförmigem

Querschnitt hergestellt werden. Die Feinstrukturkörper eignen sich als Wärmetauscher, mechanische Feinfilter, optische Gitter, Spindüsensplatten, Katalysatorträger oder Trägerflächen für Mikroorganismen. Das Verfahren ist jedoch auf zerspanbare Folien beschränkt.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung von Sinterkörpern der aus der DE 37 09 278 A1 bekannten Form vorzuschlagen, wobei die Sinterkörper anstatt aus einem zerspanbaren Material, wie z. B. Metall, aus einer Keramik bestehen.

Die Aufgabe wird durch das im ersten Patentanspruch beschriebene Verfahren gelöst. Die weiteren Ansprüche geben bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens an.

Das erfundungsgemäße Verfahren geht von Folien aus, die nach dem "Doctor-Blade"-Verfahren aus einem Schlicker bestehend aus einem Keramikpulver, einem Lösungsmittel, einem Binder und einem Plastifizierer herstellbar sind. Die Folien sollen eine einheitliche Größe und Form aufweisen, so daß sich ein Stapel mit glatten Seitenwänden ergibt. Als Keramikpulver eignen sich die üblichen keramischen Oxide, wie z. B. Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Ytriumoxid und deren Mischungen, aber auch Nitride, wie z. B. Siliciumnitrid, für Biokeramiken z. B. Hydroxylapatit, Carbide, wie z. B. Siliciumcarbid oder Titancarbide, und deren Mischungen mit Oxiden sowie für Elektrokeramiken z. B. Bariumtitannat, Bleizirkoniumtitannat (PZT) oder Bleiniobat (PN).

Es ist offensichtlich, daß das Korngrößenspektrum der Keramikpulver deutlich unterhalb der Abmessungen der Kanäle oder Sacklöcher liegen muß. Ferner soll ein Keramikpulver eingesetzt werden, das sich bei der zur Verbrennung der Filamente erforderlichen Temperatur gegen Luftsauerstoff inert verhält.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden in mindestens einer der Folien Gräben erzeugt. Die Herstellung der Gräben erfolgt vorzugsweise durch Abformen eines mit geraden, parallelen Stegen versehenen Werkzeugs, etwa durch Prägen gemäß der eingangs genannten DE 43 10 068 C1. Soll der Sinterkörper durchgehende Kanäle aufweisen, erstrecken sich die Gräben über die gesamte Breite der Folie. In diesem Fall kann eine großflächige Folie mit einem entsprechend großflächigen, mit Stegen versehenen Werkzeug geprägt werden, wonach aus der großflächigen Folie mit Hilfe eines Schneidwerkzeugs stapelbare, vereinzelte Folien hergestellt werden. Eine Beschädigung der Grabenstrukturen kann vermieden werden, wenn vor dem Schneiden entsprechend lange Filamente eingelegt werden.

Für einen Sinterkörper mit Sacklöchern wird beim Prägen ein Randbereich der Folie, der senkrecht zur Grabenrichtung verläuft, ausgespart.

Vorzugsweise werden mehrere Folie jeweils mit einer Vielzahl von zueinander parallelen Gräben versehen. Die Größe der Gräben soll der Größe der Filamente in der Weise entsprechen, daß die Filamente zwar vollständig in den Gräben versenkbar sind, der Hohlraum zwischen den Grabenwänden und den Filamenten jedoch möglichst klein ist.

Alternativ können in einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens die Filamente auf die Folien aufgelegt werden, ohne daß zuvor Gräben erzeugt werden. In diesem Fall werden die Filamente vor der Durchführung der Temperaturbehandlung in die Folien eingeprägt. Bei dieser Ausführungsform kann somit auf die Herstellung der Gräben verzichtet werden. Zur Fixierung können die Filamente zwischen zwei kammartigen

Haltestrukturen befestigt werden, so daß die Filamente über der Folie die vorgesehene Lage einnehmen und sich während der weiteren Verfahrensschritte nicht verschieben. Die beiden Haltestrukturen werden jeweils seitlich neben der Folie angeordnet.

In die Gräben oder auf die Folien werden Filamente aus einem rückstandsfrei verbrennabaren Material gelegt. Als Material für die Filamente eignet sich insbesondere Graphit. Ebenso geeignet sind Kohlenstoff-Fasern, die in verschiedenen Querschnittsgrößen und Querschnittsformen im Handel sind. Die Filamente können auch aus einem Kunststoff bestehen. Insbesondere die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kunststoffe, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen etc., aber auch Kunststoffe, die Sauerstoff und/oder Stickstoff enthalten, wie z. B. Polyester, Polyamide, Polyacrylnitril etc., lassen sich ebenfalls rückstandsfrei verbrennen. Die Dicke der Filamente liegt vorzugsweise zwischen 50 und 1000 µm.

Aus den Folien wird anschließend ein Stapel in der Weise gebildet, daß die Filamente, die sich entweder auf der Folie oder in den Gräben befinden, abgedeckt sind. Beispielsweise können mehrere mit Gräben und eingelegten Filamenten versehene Folien in der Weise übereinander gestapelt werden, daß die geprägte Seite der Folien in dieselbe Richtung weist. Als abschließende Folie in dem Folienstapel wird dann eine ungeprägte Folie vorgesehen. Durch Verdrehen jeder zweiten geprägten Folie um 90° lassen sich Sinterkörper mit gekreuzten Kanälen herstellen, die als Wärmetauscher für heiße und/oder aggressive Medien einsetzbar sind.

Das Stapeln der Folien und die Handhabung des Stapsels wird wesentlich erleichtert, wenn die Folien gegeneinander fixiert werden. Das Fixieren könnte an sich mit einem geeigneten Kleber erfolgen. Besser ist es jedoch, die Flächen der Folien, die in Kontakt mit einer Nachbarfolie stehen, mit dem Lösungsmittel zu behandeln, das bei der Herstellung des Schlickers eingesetzt wurde. Dieses Lösungsmittel kann Wasser, ein Alkohol oder Aceton sein. Hierdurch werden die Folien teilweise angelöst und durch Zusammenpressen miteinander verklebt.

An die Herstellung des Stapsels schließt sich ein Entwachungsschritt an. Hierbei wird der Stapel in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre, z. B. unter Luft, auf eine solche Temperatur gebracht, bei der sowohl der Binder und der Plastifizierer als auch die eingelegten Filamente verbrennen. Die erforderliche Temperatur liegt in den meisten Fällen höher als 400°C, im allgemeinen bei ca. 600°C.

Schließlich wird der entwachste Stapel gesintert. Die Sinterung erfolgt je nach Art des Keramikpulvers zwischen 750 und 1900°C. Während der Sinterung ist die Anwesenheit von Sauerstoff nicht erforderlich. Bei höherer Temperatur in Sauerstoffatmosphäre nicht beständige Keramiken, wie z. B. Nitride oder Carbide, lassen sich auch unter Schutzgasatmosphäre sintern.

Als Ergebnis des Sinterprozesses wird ein Sinterkörper mit solchen Kanälen oder Sacklöchern erhalten, die die Querschnittsform der Filamente aufweisen, wenn infolge des Preßdrucks das Folienmaterial die Filamente vollständig umschließt. Bei einem geringeren Preßdruck und von Gräben durchzogenen Folien kann die Grabenform erhalten bleiben. Infolge der Schwindung beim Sintern liegt der Durchmesser der Kanäle oder Sacklöcher unter dem Durchmesser der Filamente.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Für die im folgenden beschriebene Herstellung von Sinterkörpern wurden sowohl kommerziell erhältliche, ungesinterte Folien mit Al_2O_3 -Pulver als auch aus $\text{Y}-\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver gemäß der DE 43 10 068 C1 hergestellte Folien eingesetzt. Die Folien wiesen eine Größe von $20 \cdot 20 \text{ mm}^2$ und eine Dicke von 300 µm auf. Durch Prägen mit einem Werkzeug wurden die Folien mit 35 parallelen Gräben der folgenden Abmessungen versehen: Grabenlänge 20 mm, Grabenbreite ca. 330 µm, Grabentiefe ca. 330 µm, Stegbreite zwischen den Gräben ca. 100 µm. In diese Gräben wurden Filamente aus Graphit mit einer Länge von 20 mm und einem Durchmesser von 300 µm eingelegt. Die Folienflächen wurden mit dem Lösungsmittel Alkohol benetzt. Jeweils 6 solcher Folien wurden aufeinander gestapelt, wobei die mit Gräben versehenen Folienoberflächen in dieselbe Richtung wiesen und jede zweite Folie um 90° gedreht wurde. Auf die oberste Folie wurde eine nicht geprägte Folie aufgelegt.

Die so erhaltenen Folienstapel wurden in einer quadratischen Matrize mit Hilfe des Stempelsystems einer Axialpresse ca. 10 min lang mit einem Druck von ca. 25 N/mm² zusammengepreßt. Danach wurden die Folienstapel entnommen und einem Temperatur-Zeit-Programm in strömender Luftatmosphäre ausgesetzt. Zuerst wurden die Folienstapel mit 0,1 K/min auf eine Temperatur von ca. 600°C gebracht und dieser Temperatur 60 min lang ausgesetzt. Danach wurde die Temperatur mit 1 K/min auf 1450°C erhöht. Diese Temperatur wurde 60 min lang gehalten. Es ergaben sich von Kanälen durchzogene, keramische Sinterkörper mit hoher Dichte und geschlossener Porosität.

Beispiel 2

Das Verfahren nach Beispiel 2 wurde mit den folgenden Änderungen wiederholt: Durch Prägen mit einem anderen Werkzeug wurden in den Folien jeweils 55 parallele, durchgehende Gräben mit einer Grabenbreite von 170 µm und einer Grabentiefe von 200 µm erzeugt. In die Gräben wurden anstelle der Graphitfilamente Filamente aus Polyamid eingelegt, deren Durchmesser geringfügig kleiner war als der Grabenquerschnitt. Hierbei ergab sich ein Sinterkörper mit der selben Qualität.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Sinterkörpers, der mit Kanälen oder Sacklöchern versehen ist, bei dem

- aus einem Keramikpulver, einem Lösungsmittel, einem Binder und einem Plastifizierer ein Schlicker bereitet wird,
- aus diesem Schlicker Folien hergestellt werden,
- auf mindestens eine Folie Filamente, die aus einem rückstandsfrei verbrennabaren Material bestehen, aufgelegt werden,
- mit den Folien ein Stapel so gebildet wird, daß die Filamente abgedeckt sind,
- der Stapel zusammengepreßt und
- in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre auf eine Temperatur, bei der der Binder, der Plastifizierer und die Filamente verbrennen, erhitzt und

THIS PAGE BLANK (USPTO)

g) gesintert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Filamente in Gräben, die zuvor in der Folie erzeugt wurden, eingelegt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Gräben in der Folie durch Abformen eines mit geraden Stegen versehenen Werkzeugs erzeugt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Filamente aus Kohlenstoff oder einem Kunststoff verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 4, bei dem Keramikpulver aus einer Oxidkeramik verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 4, bei dem Keramikpulver aus einer Nichtoxidkeramik, die sich bis mindestens 600°C inert gegen sauerstoffhaltige Gase verhält, verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Stapel durch Benetzung der mittleren Folien mit Lösungsmittel fixiert wird.

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)